

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE
Série U. N° 11.

Application de l'Effet Raman
à l'étude
des Produits de Déshydratation catalytique
de quelques alcools

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 30 JUIN 1938

PAR

Marc LOSSON

Pharmacien de l'Assistance Publique de la Ville de Metz

JURY { MM. R. DELABY *Président*
R. CHARONNAT . . . *Maître de Conférences*
M.-M. JANOT *Maître de Conférences*

M E T Z
COOPÉRATIVE D'ÉDITION ET D'IMPRESSION
1938

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE
Série U. N° 11.

Application de l'Effet Raman
à l'étude
des Produits de Déshydratation catalytique
de quelques alcools

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE LE 30 JUIN 1938

PAR

Marc LOSSON

Pharmacien de l'Assistance Publique de la Ville de Metz

JURY { MM. R. DELABY *Président*
R. CHARONNAT *Maître de Conférences*
M.-M. JANOT *Maître de Conférences*

M E T Z
COOPÉRATIVE D'ÉDITION ET D'IMPRESSION
1938

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I., Membre de l'Institut.
H.-J. LIONNET, *Secrétaire*, ☉ I

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I. Botanique générale
LEBEAU, O. ✱, ☉ I., Membre de l'Inst. Pharmacie chimique
GORIS, O. ✱, ☉ I. Pharmacie galénique
DAMIENS, ✱, ☉ I. Chimie minérale
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I. Chimie biologique
SOMMELET, ✱, ☉ I. Chimie organique
LUTZ, ✱, ☉ I. Cryptogamie et Microbiologie
FABRE, ✱, ☉ I. Toxicologie
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Zoologie
DELABY, ✱, ☉ I. Chimie analytique
PICON, ☉ I. Physique
MASCRÉ, ☉ I. Histoire naturelle des médicaments simples
d'origine végétale

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I. et DELÉPINE, O. ✱, ☉ I. Membres de l'Institut
GUERBET, ✱, ☉ I.; PERROT, C. ✱, ☉ I.; COUÏÈRE, O. ✱, ☉ I
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I. et TASSILLY, O. ✱, ☉ I.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. BACH, ☉ I. Microbiologie
FLEURY, ☉ I. Hydrologie et Hygiène
BEDEL, ☉ I. Minéralogie et Législation et Déontologie
pharmaceutiques
RÉGNIER, ☉ I. Parasitologie
CHARONNAT, ☉ I. Chimie et Pharmacie chimique
JANOT Pharmacie galénique et Biologie végétale

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE, Travaux pratiques de 1^{re} année. . . Chimie générale et
pharmaceutique
GAUTIER, Travaux pratiques de 2^e et 3^e année. . Chimie analytique
PARIS Micrographie
X... Physique
DEVAL, ✱, ☉ I. Microbiologie

Bibliothécaire en Chef : M. GARNIER, ☉ A.



A mon Maître

MONSIEUR LE PROFESSEUR PRÉVOST

Hommage respectueux et reconnaissant.

A mes Juges :

MONSIEUR RAYMOND DELABY

Professeur à la Faculté de Pharmacie
Chevalier de la Légion d'honneur

MONSIEUR RAYMOND CHARONNAT

Maitre de Conférences à la Faculté

MONSIEUR MAURICE-MARIE JANOT

Maitre de Conférences à la Faculté

*En témoignage de mes
sentiments très respectueux.*

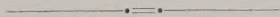
AVANT-PROPOS

Qu'il me soit permis ici de dire quelle grande admiration je porte à mon maître : Monsieur le Professeur Prévost. Je lui resterai toujours reconnaissant d'avoir accepté la direction de mes travaux.

Successivement à la Faculté de Pharmacie de Nancy, à l'Institut de Chimie de Lille et à la Faculté des Sciences de Paris, Monsieur le Professeur Prévost surveilla mes recherches et ses conseils éclairés contribuèrent grandement à mon étude sur la déshydratation catalytique.

Je ne saurais oublié également l'aide précieuse que j'ai trouvée auprès de Monsieur le Professeur Donzelot. Dans son laboratoire remarquablement outillé j'ai effectué toutes mes mesures par spectrographie et microphotographie.

Je demande à Monsieur le Professeur Donzelot de bien vouloir trouver ici l'expression de toute ma gratitude et de mon entier dévouement.



INTRODUCTION

Si on s'en rapporte au dictionnaire de Beilstein, 4^e Edition et Suppléments, on constate qu'en dehors de l'Éthylène, du Propylène et de l'Isobutylène, les carbures éthyléniques étaient tellement mal connus jusqu'en 1920 que les auteurs étaient loin d'être d'accord sur leurs constantes physiques. Celles publiées pour un certain nombre d'entre-eux apparaissent à la moindre réflexion comme grossièrement erronées. Ceci tient à ce que la plupart des carbures étaient ou préparés par des méthodes compliquées donnant de faibles rendements et ne permettant pas une purification suffisante, ou bien par déshydratation des alcools sous l'influence de divers catalyseurs. Cette dernière méthode, si elle donne de bons rendements, fournit des carbures dont l'unicité et l'identité ont été mises en doute depuis longtemps.

Senderens signalait dès 1907 que la déshydratation de l'alcool butylique normal sur du phosphate d'aluminium donne non pas du Butène₁, mais un mélange de Butène₁, de Butène₂ et d'Isobutylène.

Depuis, ces résultats ont été confirmés ou infirmés par plusieurs auteurs. Toutefois il semble certain que s'ils diffèrent au point de vue quantitatif avec la nature du catalyseur employé, ils restent voisins au point de vue qualitatif. Si l'on excepte les tout premiers termes, *aucune méthode de déshydratation ne permet d'obtenir un carbure unique et pur à partir d'un alcool bien déterminé.*

Depuis une vingtaine d'années Grignard (1) indiqua une nouvelle synthèse des carbures éthylniques 1—2, en faisant réagir le Bromure d'Allyle sur les organomagnésiens. Cette méthode fut reprise par M. Kirmann, et généralisée par M. Prévost (2).

De plus, Bourguet, en hydrogénant par une méthode catalytique les carbures acétylniques, obtint des carbures éthylniques sinon rigoureusement purs, du moins exempts d'isomères. La connaissance des carbures purs semblait devoir permettre en principe l'étude des mélanges obtenus par déshydratation des alcools. Malheureusement ces mélanges sont le plus souvent constitués par des carbures isomères, à points d'ébullition très voisins et à proportion très variable. La séparation par distillation fractionnée peut exiger plusieurs kilogrammes de matière première dans chaque cas et n'a pu être réalisée que dans le laboratoire spécialement outillé de Chimie Générale de l'Université libre de Bruxelles (3).

Entre temps Norris et Reuter (4) avaient montré que certains catalyseurs de déshydratation comme l'alumine employée dans les conditions habituelles, provoquent la migration de la double liaison chez les carbures préparés à l'avance. Et M. Prévost a retrouvé deux fois cette migration dans la déshydratation des alcools éthylniques : le carbure érythrénique s'isomérisant par migration simultanée des deux doubles liaisons. Ce résultat semble bien montrer que l'isomérisation, qui consiste en la migration de la double liaison, c'est-à-dire qui n'affecte pas le squelette carboné de la molécule, revient simplement à une migration allylique de l'hydrogène. Ceci ne permettait aucune conclusion pour les isomérisations qui affectent le squelette carboné. Ces dernières se traduisent habituellement par la migration de radicaux, ordinairement par celle de CH^3 . De telles migrations, intéressent d'ailleurs en général

une faible proportion des carbures attendus et avaient été déjà signalées par Senderens. MM. Bourguel et Prévost les avaient retrouvées dans des cas très particuliers, comme l'un d'eux me l'a signalé dans une communication personnelle : le produit de déshydratation de l'éthyl-vinyl-carbinol sur l'alumine contient des traces d'isoprène. La migration du radical CH^3 se fait au moment même de la déshydratation et non par action de l'alumine sur le pentadiène 1—3 d'abord formé ; car la déshydratation du méthyl-propényl-carbinol effectuée dans les mêmes conditions ne donne pas du tout d'isoprène.

Il était donc prouvé que si la migration de la double liaison accompagne ou suit la déshydratation sur l'alumine, il est certain que le changement de squelette l'accompagne mais ne la suit jamais.

M. Prévost (5) attribue l'isomérisation avec changement de squelette au mécanisme méthylénique de la déshydratation des alcools.

Le but de ce travail était de vérifier si cette hypothèse rend bien compte des phénomènes observés et si en particulier la modification du squelette se produit toujours lorsque la structure de l'alcool s'y prête et jamais lorsqu'elle s'y oppose. Nous avons donc étudié la déshydratation d'un certain nombre d'alcools aliphatiques, primaires et secondaires, de formes très variées présentant des caractères de pureté certains. La diagnose des carbures a été réalisée grâce à leurs spectres Raman.

Les travaux de MM. Bourguel et Piaux ont en effet montré que la raie éthylénique possède une fréquence comprise entre 1640 et 1680 cm^{-1} . La raie voisine de 1641 cm^{-1} caractérise une double liaison en bout de chaîne primaire secondaire ($\text{R} - \text{CH} = \text{CH}^2$). La fréquence 1652 cm^{-1} correspond à une double liaison primaire tertiaire ($\text{R} - \text{C} = \text{CH}^2$). Les fréquences



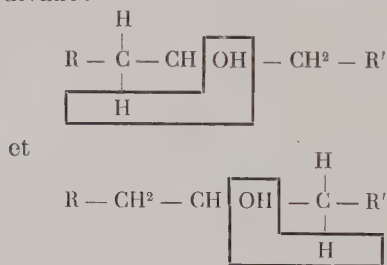
1658 et 1675 cm^{-1} sont celles d'une double liaison bisecndaire ($\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$), alors que la fréquence 1678 cm^{-1} est celle d'une double liaison secndaire tertiaire ($\text{R}'' - \text{C} = \text{CH} - \text{R}$).



Ces données, si elles ne permettent pas de déterminer à coup sûr les structures des carbures, restreignent du moins considérablement le champ des hypothèses et les concordances obtenues dans une longue série d'études permettent de transformer en quasi-certitude ces probabilités. Toutes ces déshydratations ont été faites dans des conditions identiques et décrites minutieusement. Elles ne sauraient être généralisées sans nouvelles expériences lors de l'emploi d'autres catalyseurs où d'autres conditions opératoires.

DÉSHYDRATATION ÉTHYLÉNIQUE ET DÉSHYDRATATION MÉTHYLÉNIQUE

Le mécanisme le plus simple à envisager pour la déshydratation est la perte simultanée de l'hydroxyle fonctionnel et d'un atome d'hydrogène pris sur un carbone voisin. C'est ce qu'on appelle la déshydratation éthylénique simple que l'on peut représenter par le schéma suivant :

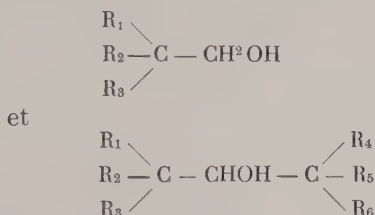


Cette déshydratation ne conduit évidemment à aucune isomérisation de squelette. Elle provoque la

formation d'une double liaison sur l'atome de carbone portant l'hydroxyle et permet d'espérer un seul carbure éthylnique si l'alcool est primaire, deux s'il est secondaire et dissymétrique, trois s'il est tertiaire et complètement dissymétrique.

Mais si le catalyseur est l'alumine, nous savons d'après les expériences de Norris et Reuter que dans ces carbures une double liaison peut migrer, augmentant ainsi en général le nombre des carbures possibles, *sans qu'intervienne une modification du squelette carboné.*

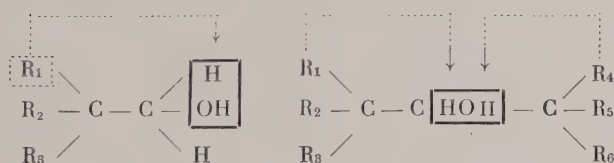
Ce mécanisme est vraisemblablement le seul à envisager pour les alcools tertiaires. Par contre il impliquerait l'impossibilité de déshydrater des alcools tels que :



Or de tels alcools se déshydratent facilement comme l'ont montré M^{me} Ramart-Lucas (6) et M. Vavon (7).

Il y a alors réarrangement du squelette avec migration de l'un des radicaux : $\text{R}_1 \text{ R}_2 \dots$ etc.

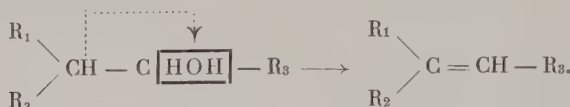
On admet alors la déshydratation méthylénique.



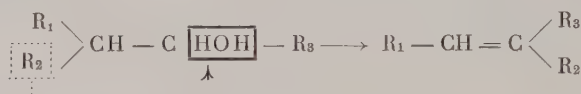
Mais M. Vavon a montré que les alcools du second type se déshydratent (en présence d'acides dilués il est vrai) plus facilement que leurs isomères de structures



On ne peut donc considérer a priori, comme l'a fait remarquer M. Prévost (8) *la déshydratation méthylénique comme un pis-aller*. Si nous admettons aussi cette dernière chez les alcools primaires ou secondaires, portant au moins un atome d'hydrogène en α , la déshydratation éthylnique n'est qu'un cas particulier du mécanisme méthylénique, celui où l'hydrogène migre sélectivement :



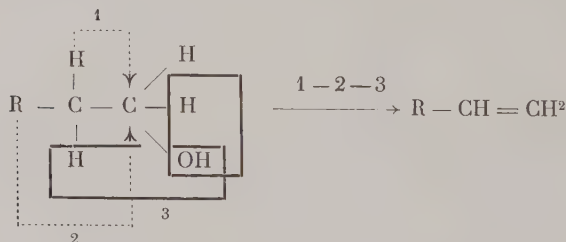
Ce mécanisme admis, on peut aussi envisager la migration d'autres radicaux même en concurrence avec l'hydrogène.



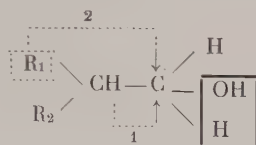
donc par modification du squelette.

L'hydrogène étant beaucoup plus mobile que les radicaux, on ne s'attendra pas à une prépondérance de la migration du radical sur l'hydrogène.

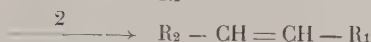
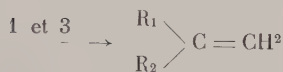
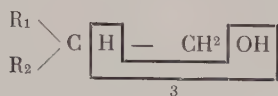
Il est à remarquer que dans cette hypothèse les alcools primaires non ramifiés en α doivent se déshydrater sans modification du squelette, ce qui serait d'ailleurs contraire aux affirmations de Senderens :



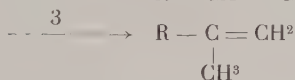
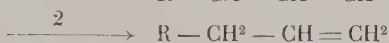
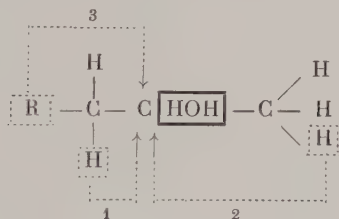
Il n'en serait plus de même avec un alcool primaire ramifié du type :



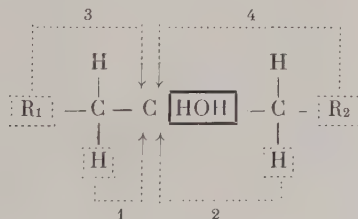
ou

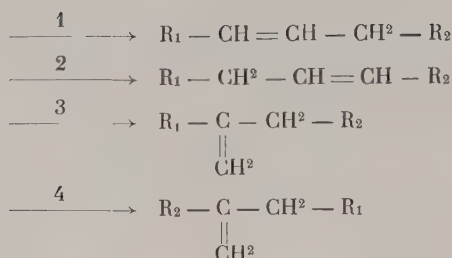


ou avec un alcool secondaire :



ou avec un alcool secondaire du type :





L'expérience a donné des résultats presque rigoureusement conformes à ces conclusions. Avec le catalyseur employé, les alcools primaires non ramifiés en α ont toujours donné un seul carbure à liaison primaire secondaire. Dans tous les autres cas, nous avons constaté, dans une faible proportion d'ailleurs, des isomérisations de squelette et des migrations de la double liaison. Toutefois chez les alcools secondaires à longue chaîne possédant l'hydroxyle en position 3 ou 4 les changements de squelette apparaissent comme nuls ou tout au moins extrêmement faibles.

C'est là le seul résultat qui paraît en mauvais accord avec nos prévisions, mais il ne faut pas oublier que la non-détection du carbure prévu est une preuve négative dont la valeur est inférieure à celle des arguments apportés dans les autres cas par la présence réelle des carbures prévus.

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES ALCOOLS

Quatorze alcools aliphatiques, primaires ou secondaires, linéaires ou ramifiés servirent à notre travail. Ce sont les :

Butanol ₁	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^2\text{OH}$
Butanol ₂	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$
Pentanol ₁	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH}^2\text{OH}$
Pentanol ₂	$\text{CH}^2 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$
Pentanol ₃	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$
Méthyl ₂ -Butanol ₁	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{CH}^3) - \text{CH}^2\text{OH}$
Méthyl ₂ -Butanol ₃	$(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}^3$
Hexanol ₂	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$
Hexanol ₃	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$
Méthyl ₂ -Pentanol ₃	$(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$
Heptanol ₁	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH}^2\text{OH}$
Heptanol ₄	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CHOH} - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^3$
Octanol ₁	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^6 - \text{CH}^2\text{OH}$
Octanol ₂	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$

Tous ces alcools ont été déjà préparés par les méthodes magnésiennes classiques. Il importait ici d'obtenir ceux-ci en quantité telle que d'une part une distillation rigoureuse permette d'atteindre un très grand état de pureté avec élimination totale de toutes traces de produits accessoires et que d'autre part leur déshydratation catalytique laisse une quantité suffisante pour une bonne rectification et un fractionnement des produits de tête et de queue de distillation.

En ce qui concerne les alcools primaires normaux — sauf le Pentanol₁ — nous nous sommes contenté d'une rectification soignée du produit commercial. Car c'est précisément la difficulté rencontrée pour éliminer toute trace de méthanal après la réaction magnésienne et le rendement médiocre de cette réaction qui nous ont poussé à abandonner la synthèse de ces alcools.

CHAPITRE II

DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS

La déshydratation des alcools s'est faite catalytiquement par passage lent (1 goutte par seconde) sur de l'alumine mêlée de pierre ponce portée à la température de 325° à l'aide d'une résistance électrique. L'alumine servant à la catalyse a été préparée par action d'un courant de gaz carbonique barbotant dans une solution aqueuse d'aluminate de sodium. Après lavages du précipité obtenu, celui-ci était séché à une douce température puis pulvérisé.

L'alcool à déshydrater est contenu dans une ampoule à brôme dont la tige est recourbée à 120° et effilée à son extrémité. Il tombe goutte à goutte dans le tube à catalyse en verre Pyrex long de 80 cm et légèrement incliné. Son extrémité faiblement étirée se trouve engagée dans le tube intérieur d'un réfrigérant. Le tube à catalyse traverse un four cylindrique bien calorifugé et chauffé par une résistance électrique, constituée par 9 mètres de fil Chromel A N° 23 bobinés sur un cylindre en terre réfractaire et fonctionnant sur une différence de potentiel de 110 volts. Cet enroulement se trouve placé en série avec un rhéostat constitué lui-même par 20 mètres de fil Chromel C N° 21. Un thermomètre placé entre le tube à catalyse et le tube réfractaire permettait de lire la température.

Le produit de la catalyse, constitué par un mélange d'eau, d'alcool non déshydraté et de carbures,

est recueilli dans une ampoule plongeant dans un mélange de glace et de sel. Le liquide ainsi obtenu forme le produit brut de la catalyse. Il va être soumis à deux distillations pour éliminer les traces d'eau et d'alcool. Chaque fois le distillat sera recueilli sur des pastilles fraîches de chlorure de calcium fondu et il sera conservé dans un local à température constante pour éviter les pertes par évaporation dues aux variations de température.

CHAPITRE III

RECTIFICATION
DES PRODUITS DÉSHYDRATÉS

Il n'a jamais été question de vouloir séparer des carbures dont les températures d'ébullition ne diffèrent que de quelques degrés. Mais nous avons cherché à enrichir certaines fractions des mélanges en l'un de leurs constituants; et c'est pourquoi l'appareil construit fut en tout point comparable à celui qu'il aurait fallu pour une rectification des plus rigoureuses.

Dans un bain d'eau ou de paraffine — entièrement calorifugé — chauffé par un bec Bunsen enfermé dans un manchon de Berthelot — plongeait un ballon de 100 cm³ environ, surmonté d'une colonne à spirale de 25 cm de longueur, enveloppée d'une épaisse couche de papier. Un petit rétrogradateur de 10 cm de long à courant d'eau très lent maintenait un thermomètre divisé en 1/20 de degré, préalablement vérifié. Un réfrigérant descendant était relié au rétrogradateur et se terminait par un tube coudé et effilé. Un disque rotatif supportait une dizaine de tubes à essais, plongeant dans un mélange réfrigérant.

La rectification se faisait avec une extrême lenteur car à toute variation apparente de la colonne mercurielle, une légère rotation du disque permettait de changer de tube à essai. Ainsi il fut aisé pour un même produit de faire un très grand nombre de fractionnements.

Ceux-ci étaient assez arbitraires car nous nous sommes efforcé de recueillir chaque fois une quantité suffisante pour remplir un tube Raman. Mais il n'en reste pas moins vrai qu'en agissant de la sorte nous avons pu grouper les carbures dont les températures d'ébullition sont les plus voisines et surtout enrichir certains mélanges en carbures qui ne se forment qu'en faible proportion au cours de la déshydratation catalytique.

Pour les alcools primaires normaux nous avons été amené au cours de la rectification à recueillir les toutes premières fractions de tête de façon à y concentrer les carbures ramifiés éventuels. Malgré cette précaution nous n'avons pu déceler que le carbure éthylénique normal.

CHAPITRE IV

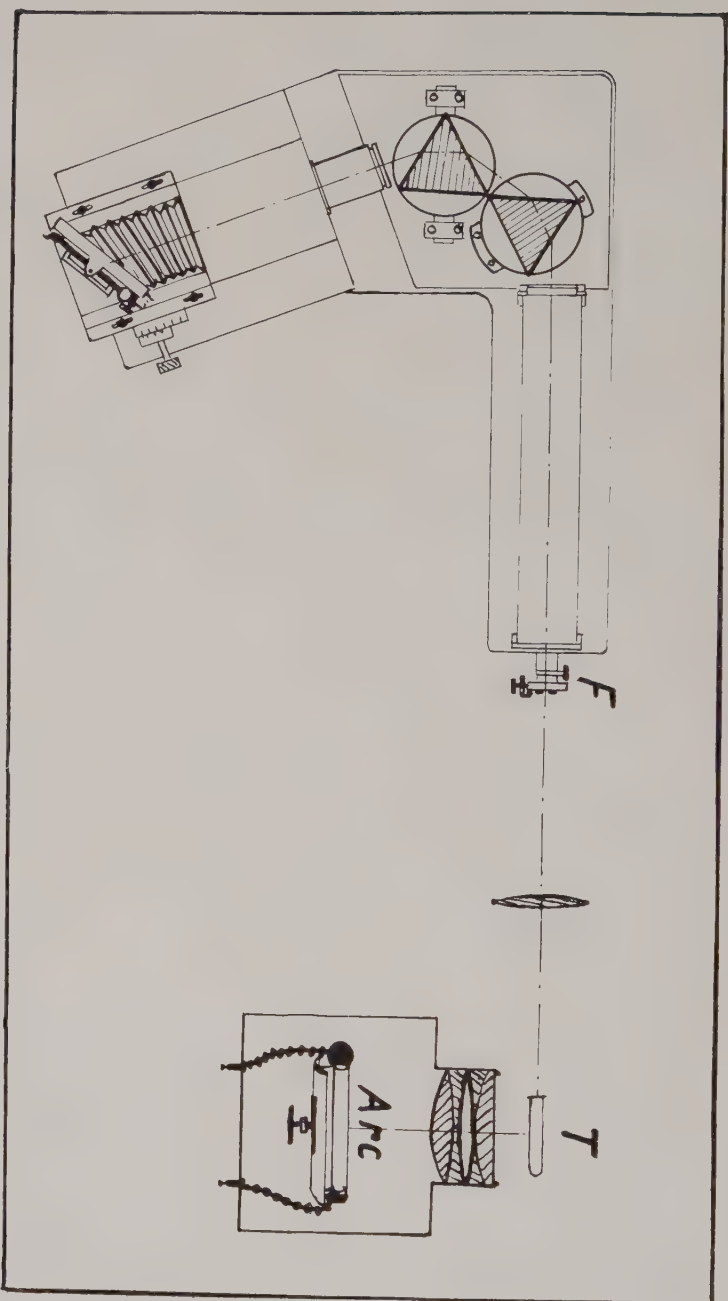
ÉTUDE DE L'EFFET RAMAN DES PRODUITS DÉSHYDRATÉS

Nous avons en vue d'une part la détermination des raies Raman correspondant aux doubles liaisons des carbures envisagés et d'autre part nous cherchions à évaluer, approximativement tout au moins, les quantités relatives des différents carbures lorsqu'il s'agissait d'un mélange.

SPECTROGRAPHE

L'appareil utilisé est un spectrographe à deux prismes de flint d'un modèle étudié par M. Cojan, Directeur technique de la Société Générale d'Optique à Paris. L'objectif d'un diamètre de 90 mm, de 680 mm de distance focale est achromatisé pour la région 4000—6000 Å. L'objectif de chambre d'un diamètre de 110 mm a 470 mm de distance focale. La dispersion ainsi obtenue varie de 13 Å par mm pour 4100 Å à 25 Å par mm pour 4700 Å. Ce spectrographe particulièrement lumineux et bien corrigé nous a donné des clichés très nets, exempts de toute diffusion, malgré les pauses qui ont été quelquefois particulièrement longues. Nous cherchions en effet à faire apparaître des raies correspondant à des substances en proportion très faible.

La source lumineuse est un arc à mercure Gallois en quartz, refroidi par un courant d'air, et alimenté



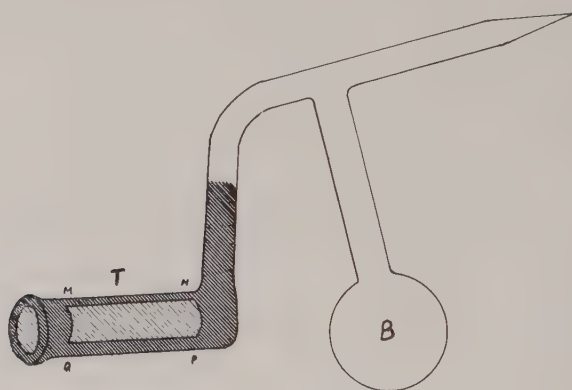
SPECTROGRAPHE

MONTAGE NORMAL

par 5 ampères en régime normal. Conformément à l'expérience acquise au Laboratoire de Physico-Chimie de Monsieur le Professeur Donzelot (9) la tension réelle utilisée est très faible. Nous augmentions ainsi la probabilité d'éviter le fond continu et par ailleurs les raies du mercure dans le spectre restent très fines. Nous avons utilisé des verres comme filtres au lieu de solutions, quelquefois altérables. Le verre Schott GG13 absorbe l'ultra-violet. On lui adjoint le GG3 lorsqu'on désire l'excitation par la raie 4358 seule ou le verre UG3 pour la raie 4047. Le verre BG12 nous a servi quelquefois à diminuer l'importance du fond continu. Nous signalerons à ce propos que dans tous les corps, sauf quatre, où la rectification n'avait pu chasser le fond continu, nous avons pu faire disparaître ou diminuer dans de très larges proportions ce phénomène par de nouvelles distillations du ballon dans le tube. Ce qui semble confirmer l'idée déjà émise que le fond continu est dû à des impuretés plus ou moins fluorescentes.

Les plaques employées sont des Guillemot « type Superfulgur, spéciales pour effet Raman ».

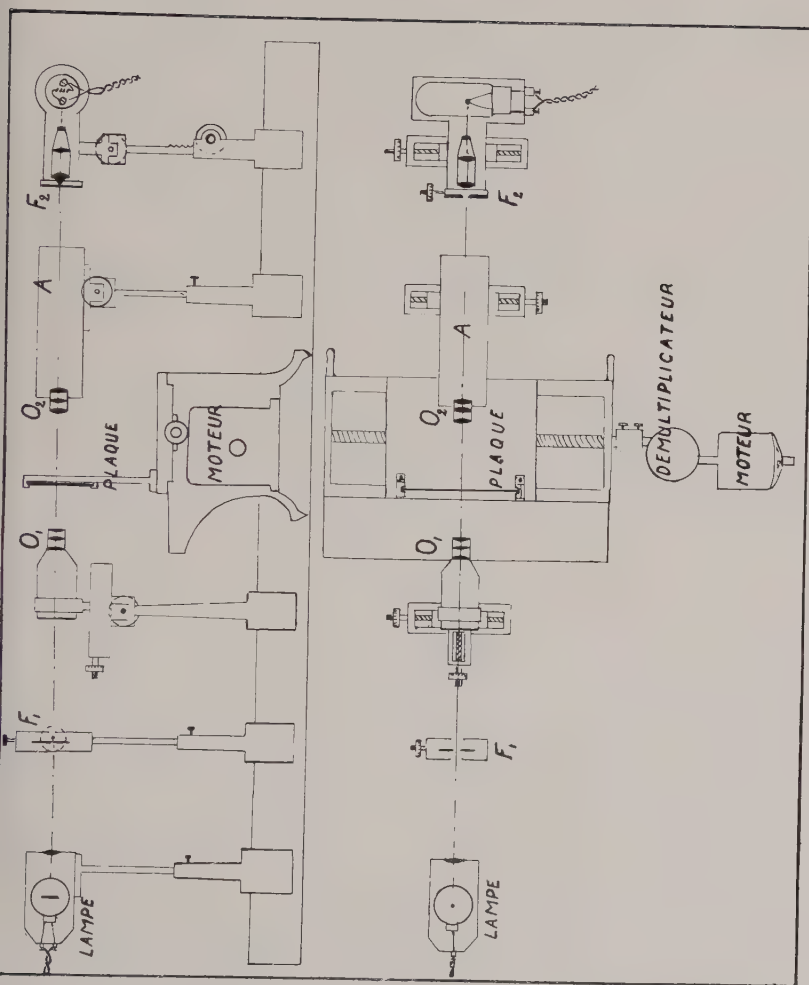
LES TUBES — du modèle décrit par M. Daure — étaient argentés en réservant une fenêtre pour la pénétration du faisceau excitateur. Pour les carbures distillant à basse température le ballon fut noirci afin d'éviter pendant l'exposition une redistillation du tube dans le ballon. La capacité des tubes a varié de 2 à 10 cm³ suivant la quantité des carbures dont nous disposions. Des poses plus longues — 30 heures — ont été nécessaires pour les plus petites tubes.



DÉPOUILLEMENT DES PLAQUES

A. Les spectres ont été encadrés par deux spectres de l'arc au fer, d'intensité inégale. Les longueurs d'onde ont été calculées par interpolation entre deux raies du fer. L'incertitude sur la détermination de la fréquence Raman des raies ne semble être en général que de l'ordre de plus ou moins 2 cm⁻¹. Pour les raies plus nettes il paraît que l'erreur doit se réduire à plus ou moins 1 cm⁻¹.

B. La détermination des intensités a été faite à l'aide d'un microphotomètre construit au Laboratoire (10).



MICROPHOTOMETRE

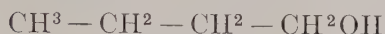
Dans cet appareil, le récepteur est un couple thermo-électrique. Toutes nos mesures ont été faites par enregistrement photographique. Chaque raie donne sur le papier enregistreur une dent. En admettant la proportionnalité de la diffusion Raman au nombre de molécules présentes, on peut déduire de la dimension des indentations les proportions des divers constituants dans le mélange. Dans ce but nous avons utilisé des courbes de noircissements photographiques obtenus avec des plaques de même marque et noircies dans les mêmes conditions. Nous estimons ainsi avoir obtenu des valeurs relatives des intensités à quelques centièmes près.

En effet on pourrait objecter que l'appareil spectrographique joue le rôle d'analyseur, mais il est vraisemblable que les raies comparées, *étant des raies de même origine et de fréquence voisine* (raies éthyliques) sont affectées de la même façon par cet effet.

CHAPITRE V

SPECTRES RAMAN

I. ÉTUDE DU BUTANOL₁



Cet alcool provient de la rectification du produit commercial et présente les constantes suivantes :

E/756	=	115°5
N _D ²⁰	=	1,39901
n _D ²⁰	=	0,8091
R. M.	=	22,33
Th	=	22,44

La déshydratation catalytique du Butanol₁ a nécessité une technique spéciale. Sachant que les Butènes distillent à une température voisine de 0°, nous avons adapté à notre tube à catalyse le montage suivant : un réfrigérant descendant était relié à la sortie du tube pour condenser la majeure partie de l'eau et de l'alcool non déshydraté. Ceux-ci étaient recueillis dans un flacon laveur. Deux colonnes à chlorure de calcium devaient ensuite dessécher le gaz. Celui ci était finalement condensé dans une ampoule plongée dans un mélange de neige carbonique et d'acétone. L'ampoule était scellée finalement après avoir expulsé l'air par reheuffement lent du gaz liquifié. Le remplissage du tube de Daure pour l'appareil Raman fut effectué de

la même façon. Il n'y eut donc aucun fractionnement du produit déshydraté et celui-ci fut soumis à l'examen spectroscopique après cinq distillations successives. Le temps de l'exposition fut de 24 heures.

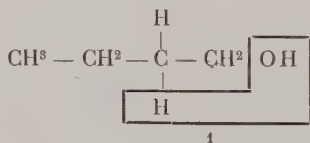
SPECTRE DU CARBURE

Le dépouillement de la plaque a permis de constater qu'il n'y avait qu'une seule raie correspondant à la double liaison éthylénique. Elle est située à 1641 cm^{-1} . Le spectre est très net et aucun doute ne peut subsister à ce sujet. D'ailleurs l'enregistrement au microphotomètre ne donne qu'une seule raie très forte (voir microphotogramme N° 1). Si l'on s'en rapporte aux connaissances données par la bibliographie (11) il semble que la raie 1641 doive être attribuée au butène₁, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$.

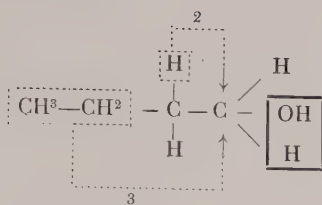
L'effet Raman dont la sensibilité eut permis de déceler un carbure étranger, pourvu que la proportion de ce dernier fut supérieure à 2% , permet donc d'affirmer qu'il ne se fait pas d'autres carbures que le butène₁ ou au moins qu'il ne s'en fait que des traces. Sur ce point nous sommes en désaccord avec les affirmations de Senderens, mais il est vrai que notre catalyseur n'était pas le sien.

CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou



II. ÉTUDE DU BUTANOL₂



L'alcool a été préparé par la méthode magnésienne (12) : action de l'éthanal $\text{CH}^3 - \text{CHO}$ sur le bromure d'Éthyl-magnésium $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$. Les constantes trouvées sont :

$$\begin{aligned} E/755 &= 98^0 \\ N_D^{20} &= 1,39251 \\ d_4^{20} &= 0,8082 \\ \text{R. M.} &= 21,83 \\ \text{Th.} &= 22,44 \end{aligned}$$

La déshydratation catalytique fut réalisée de la même façon que pour le cas du Butanol₁. Il n'y eut pas de rectification pour séparer les carbures. Durée de la pose : 24 heures.

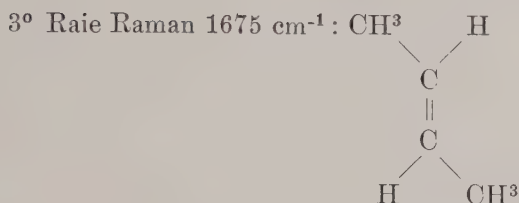
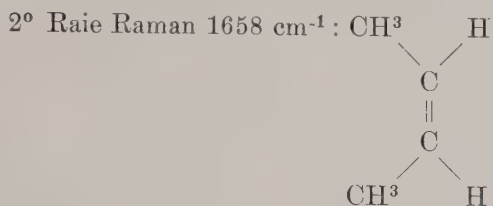
SPECTRE DES CARBURES

Le dépouillement à la machine à diviser a permis de conclure aussitôt à l'existence de trois raies très nettes, correspondant à la double liaison éthylénique. Elles sont situées à 1641 — 1658 et 1675 cm^{-1} . On peut admettre que dans ce cas nous nous trouvons en présence d'un mélange de trois carbures au moins..

La raie 1641 a été citée précédemment, elle est due à la présence du Butène₁ $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$. Les raies 1658 et 1675 figurent dans la bibliographie (13). On les attribue au Butène₂ $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ existant sous forme cis et trans.

Le spectre présente donc :

1° Raie Raman 1641 cm^{-1} : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$



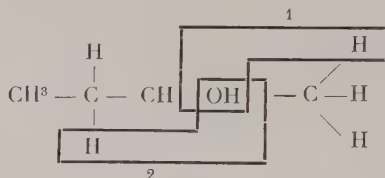
Au cours du dépouillement du spectre, nous avons été conduit à nous demander s'il n'y avait pas une quatrième raie Raman. Celle-ci serait due à la présence très faible d'un quatrième carbure. Au comparateur il était difficile d'en certifier la présence, mais le microphotogramme N° 2 semble confirmer cette hypothèse. A peu de distance de la raie 1652 nous trouvons une très faible indentation qui expliquerait la présence dans le mélange d'un carbure ramifié : le Méthyl-propène $\text{CH}^3 - \text{C} = \text{CH}^2$, situé à 1658 cm^{-1} .



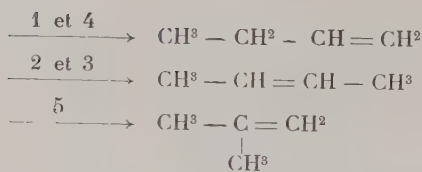
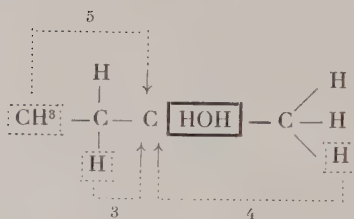
Malgré tout il ne faut admettre ce résultat qu'avec une certaine réserve. Le microphotogramme nous a permis de calculer l'intensité des trois raies fortes qui sont entre elles comme 100 (pour 1641) — 84 (pour 1658) et 30 (pour 1675). La proportion du Méthyl-propène ne dépasse pas 10.

CONCLUSION

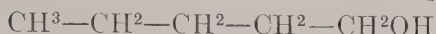
Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou



III. ÉTUDE DU PENTANOL₁



La synthèse de cet alcool a été faite par action du Méthanal HCHO sur le bromure de Butyl-magnésium $\text{CH}^3\text{—(CH}^2)^2\text{—CH}^2\text{MgBr. (14)}$. Le rendement en alcool pur isolé ne dépassa pas 20 0/0, car l'élimination totale du Méthanal fut longue et difficile. Les constantes de l'alcool sont :

$$\begin{aligned} E/761 &= 135^{\circ}5 \\ N_D^{20} &= 1,41023 \\ d_4^{20} &= 0,8180 \\ R.M. &= 26,65 \\ Th. &= 26,81 \end{aligned}$$

Le tube de Daure employé avait une capacité de 2 cm³ et le temps d'exposition fut porté à 30 heures.

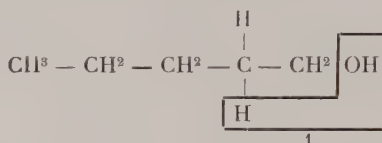
SPECTRE DU CARBURE

Malgré un léger fond continu, il a été facile d'observer au comparateur que le spectre Raman de l'alcool déshydraté ne possédait qu'une seule raie dans la partie correspondant à la double liaison. Cette raie est située à 1641 cm⁻¹. Dans les deux études précédentes cette raie a déjà été citée et elle a été attribuée au Butène₁. Ici elle doit l'être à un carbure en C⁵ : le Pentène₁ $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{=CH}^2$. Mais il faut noter plus spécialement la similitude de fréquence, qu'il s'agisse du Butène₁ ou du Pentène₁. Le microphotogramme N° 3 reste très net malgré le fond continu : il n'y a qu'une seule raie. L'hypothèse semble donc se confirmer : un

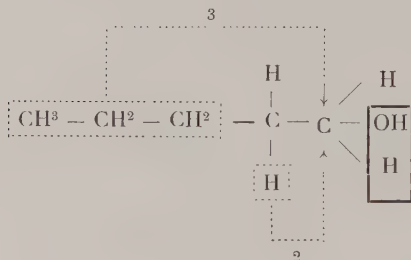
alcool primaire ne donne au cours de la déshydratation catalytique qu'un seul carbure éthylénique. Il n'y a aucune transformation du squelette de la molécule. La migration de la double liaison par suite du passage sur l'alumine reste faible, pour ne pas dire nulle.

CONCLUSION

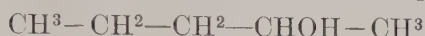
Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou



IV. ÉTUDE DU PENTANOL₂



L'alcool a été obtenu par action du Butanal $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CHO}$ sur le bromure de Méthylmagnésium CH^3MgBr . Le rendement de la réaction a été de 60 à 70 $\%$. Les constantes de l'alcool sont :

$$\begin{aligned} \text{E}/758 &= 118^0 \\ \text{N}_{\text{D}}^{20} &= 1,41192 \\ \text{d}_4^{20} &= 0,8105 \\ \text{R. M.} &= 27,01 \\ \text{Th.} &= 26,81 \end{aligned}$$

Au cours de la rectification du produit provenant de la catalyse deux fractions ont été recueillies sous la pression de 765 mm,

l'une distillant entre 28^0 et 32^0 ,
l'autre „ „ 32^0 et 36^0 .

Deux spectres Raman ont été faits avec ces deux fractions dans des tubes de Daure de 10 cm^3 (pose 24 heures) pour la première fraction et de 5 cm^3 (pose 28 heures) pour la deuxième fraction.

SPECTRES DES CARBURES

Le 1^{er} spectre a permis de trouver trois raies qui ont les fréquences suivantes : 1641 — 1652 et 1675 cm^{-1} .

Le 2^e spectre donne également trois raies qui sont : 1641 — 1658 et 1675 cm^{-1} . Il y a donc une différence entre ces deux spectres : la raie 1652 qui

existe dans le 1^{er} spectre fait place à la raie 1658 dans le second.

Les raies 1641 — 1658 et 1675 cm^{-1} ont déjà été signalées dans le spectre du Butanol₂. D'autre part d'après les renseignements fournis par la bibliographie (15) on peut admettre qu'elles sont dues aux vibrations de la double liaison éthylénique des carbures linéaires suivants :

la raie 1641	correspond au	Pentène ₁
„ 1658	„ „	Pentène ₂ cis
„ 1675	„ „	Pentène ₂ trans.

La raie 1652 doit être attribuée à un carbure ramifié : le Méthyl₂-Butène₁ $\text{CH}^2 = \text{C} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}^3$

signalé par M. Piaux dans sa thèse. En effet, il est assez normal que ce carbure existe dans la première pose correspondant à la première fraction de la distillation. Ce carbure bout à une température de 32°, alors que les Pentène₂ distillent entre 35° et 36°. Le fractionnement a ainsi permis d'enrichir la première fraction d'un corps qui très vraisemblablement ne se forme qu'en faible proportion au cours de la déshydratation. Quant à la présence constante dans les deux spectres de la raie 1641 (Pentène₁ E: 30°2) on peut affirmer que ce carbure à point d'ébullition intermédiaire se forme en plus grande quantité au cours de la déshydratation et ne se sépare guère par distillation.

Les microphotogrammes N^{os} 4 et 5 ont permis de calculer les intensités relatives des carbures qui sont :

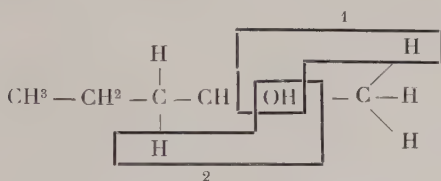
1 ^{er} spectre :	Méthyl ₂ -Butène ₁	100
	Pentène ₁	86
	Pentène ₂	38

2 ^e spectre :	Pentène ₂ cis	100
	Pentène ₁	79
	Pentène ₂ trans	44

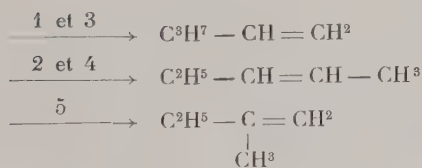
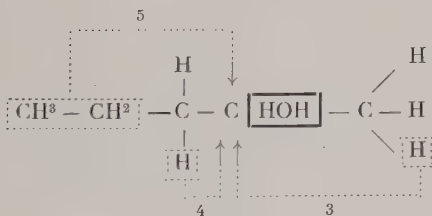
Il faut noter que c'est dans ce cas que la proportion du carbure ramifié semble être la plus forte.

CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou



V. ÉTUDE DU PENTANOL₃



L'alcool a été préparé par réaction magnésienne (16). L'action d'une molécule-gramme de Méthanoate d'Ethyle $\text{HCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ sur deux molécules-grammes de bromure d'Ethyl-magnésium $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ a laissé près de 80 grammes d'alcool, ce qui fait 90 % de rendement. Les constantes de l'alcool sont :

$$\begin{aligned} \text{E}/756 &= 118^0 \\ \text{N}_D^{20} &= 1,40547 \\ d_4^{20} &= 0,8078 \\ \text{R.M.} &= 26,72 \\ \text{Th.} &= 26,91 \end{aligned}$$

Au cours de la rectification du produit déshydraté, 3 fractions ont été prélevées sous la pression de 758 mm :

la 1 ^{re} fraction	distillait	entre	30 ⁰	et	34 ⁰ ,
" 2 ^e	"	"	"	"	34 ⁰ et 35 ⁰ ,
" 3 ^e	"	"	"	"	35 ⁰ et 36 ⁰ .

Trois spectres Raman ont été faits : avec un tube de Daure de 10 cm³ pour la 1^{re} fraction (24 heures de pose), avec des tubes de 5 cm³ pour la 2^e et 3^e fraction (28 heures de pose).

SPECTRES DES CARBURES

Le dépouillement a donné les résultats suivants :

$$\begin{aligned} 1^{\text{er}} \text{ spectre : } 2 \text{ raies } & 1641 \text{ cm}^{-1} \\ & 1652 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

2 ^e spectre : 2 raies	1658 cm ⁻¹
	1675 cm ⁻¹
3 ^e spectre : 2 raies	1658 cm ⁻¹
	1675 cm ⁻¹

En nous basant sur les résultats précédents, nous pouvons établir que :

la raie 1641	correspond au	Pentène ₁
„ 1652	„ „	Méthyl ₂ -Butène ₁
„ 1658	„ „	Pentène ₂ cis
„ 1675	„ „	Pentène ₂ trans

L'existence du l'entène₁ et du carbure ramifié dans le 1^{er} spectre s'explique par le fractionnement opéré, leurs températures d'ébullition étant inférieures à celle des Pentènes₂.

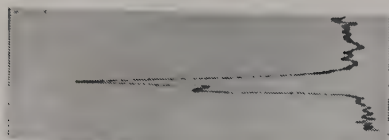
La présence constante du Pentène₁ s'explique par le mécanisme donné par Norris et Reuter, c'est-à-dire par *migration ultérieure de la double liaison* par suite du passage sur l'alumine.

Les microphotogrammes N^{os} 6, 7 et 8 donnent les intensités comparées suivantes :

1 ^{er} spectre : Pentène ₁	100
Méthyl ₂ -Butène ₁	45
2 ^e spectre : Pentène ₂ cis	100
Pentène ₂ trans	53
3 ^e spectre : Pentène ₂ cis	100
Pentène ₂ trans	55

CONCLUSION

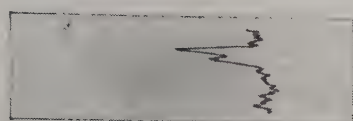
Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



N° 8



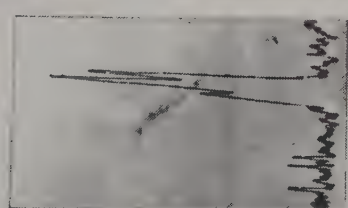
N° 7



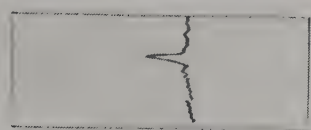
N° 6



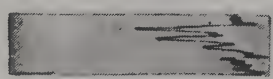
N° 5



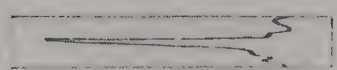
N° 4



N° 3



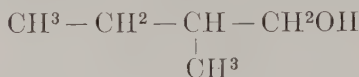
N° 2



N° 1

Microphotogrammes

VI. ÉTUDE DU MÉTHYL₂-BUTANOL₁



Cet alcool primaire ramifié a été obtenu par action du Méthanal HCHO sur le bromure d'Isobutyl-magnésium : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHMgBr} - \text{CH}^3$. Après l'élimination totale du Méthanal, le rendement de la réaction est apparu faible (25 %). Les constantes de l'alcool sont :

$$\begin{array}{ll} \text{E}/758 = 125.05 \\ \text{N}_{\text{D}}^{22} = 1,40921 \\ \text{d}_{4}^{22} = 0,8042 \\ \text{R.M.} = 27,06 \\ \text{Th.} = 26,81 \end{array}$$

L'examen spectroscopique a été fait avec un tube de 5 cm³ pour une pose de 28 heures.

SPECTRE DES CARBURES

Le spectre a permis de mettre en évidence 3 raies correspondant à la double liaison. Ce sont :

la raie 1641 cm ⁻¹	donnée par le	Pentène ₁
„ 1652 cm ⁻¹	„ „	Méthyl ₂ -Butène ₁
„ 1675 cm ⁻¹	„ „	Pentène ₂

Ici encore il y a lieu de noter l'incertitude sur l'existence d'une 4^e raie située à 1658 et qui correspondrait au Pentène₂ cis. Le microphotogramme N° 9 présente à cet endroit une cassure assez nette de la droite dessinant la dent.

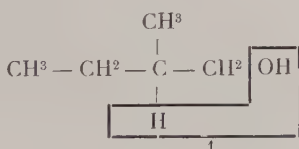
Mais le point capital de cette étude est que suivant notre théorie un *alcool primaire ramifié peut très bien au cours de la déshydratation catalytique subir une modification du squelette carboné*. La preuve en est fournie ici par la présence certaine du Pentène₂ trans et par celle douteuse du Pentène₂ cis. Les intensités des carbures déduites du microphotogramme N° 9 sont :

Méthyl ₂ -Butène ₁	100
Pentène ₂ trans	46
Pentène ₁	36

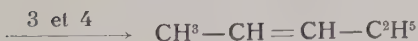
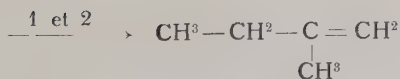
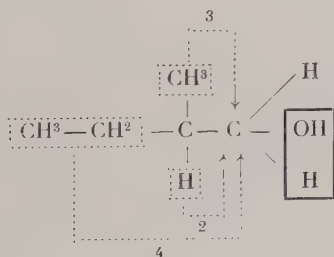
La proportion du Pentène₂ cis ne dépasse pas 10.

CONCLUSION

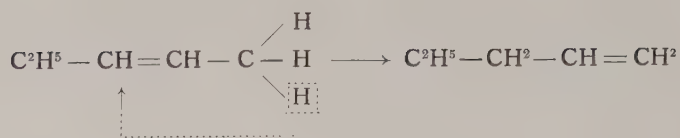
Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



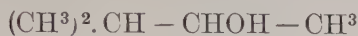
ou



Ultérieurement :



VII. ÉTUDE DU MÉTHYL₂-BUTANOL₃



Cet alcool ramifié secondaire a été préparé par action de l'aldéhyde iso-butylique $(\text{CH}^3)_2\text{CH} - \text{CHO}$ sur le bromure de Méthyl-magnésium CH^3MgBr . Les constantes de l'alcool sont :

$$E/759 = 127^{\circ}5$$

$$N_D^{22} = 1.40478$$

$$d_4^{22} = 0,7998$$

$$\text{R. M.} = 26,95$$

$$\text{Th.} = 26,81$$

Le rendement de la réaction (75 %) nous a permis d'effectuer après la catalyse cinq fractionnements qui sont sous une pression de 758 mm :

1 ^{re} fraction	22° — 28°
2 ^e „	28° — 31°
3 ^e „	32° — 34°
4 ^e „	35° — 36°
5 ^e „	36° — 38°

Cinq spectres ont été obtenus avec des tubes de 5 cm³ pour une durée de pose de 28 heures.

SPECTRES DES CARBURES

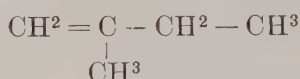
En dépouillant les spectres il a été facile de conclure à la présence de trois raies Raman communes à tous les spectres, mais d'intensité variable.

Ces raies ont été situées à 1641 cm^{-1}
1652 cm^{-1}
1678 cm^{-1}

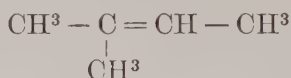
Jusqu'à présent la raie 1641 avait été attribuée à la double liaison primaire secondaire d'un carbure linéaire. Ici elle est due à la double liaison primaire secondaire d'un carbure ramifié :



La raie 1652 est connue. Elle correspond au Méthyl₂-Butène₁.



La raie 1678 a été signalée par M. Piaux (20) qui l'attribue au Méthyl₂-Butène₂.



La déshydratation catalytique du Méthyl₂-Butanol₃ a donc fourni un mélange de trois carbures éthyléniques ramifiés.

L'étude des microphotogrammes N^{os} 10, 11, 12, 13 et 14 a permis d'évaluer les intensités relatives de ces carbures dans les cinq spectres.

1 ^{er} spectre :	Méthyl ₃ -Butène ₁	100
	Méthyl ₂ -Butène ₁	40
	Méthyl ₂ -Butène ₂	55
2 ^e spectre :	Méthyl ₃ -Butène ₁	100
	Méthyl ₂ -Butène ₁	66
	Méthyl ₂ -Butène ₂	88
3 ^e spectre :	Appréciation difficile par suite du fond continu	



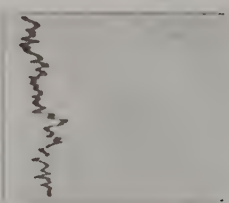
Nº 9



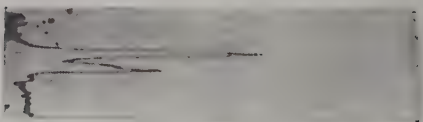
Nº 10



Nº 11



Nº 12



Nº 13



Nº 14

Microphotogrammes

VIII. ÉTUDE DE L'HEXANOL₂



L'alcool a été préparé par action de l'Ethanal $\text{CH}^3 - \text{CHO}$ sur le bromure de Butyl-magnésium $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^2\text{MgBr}$ (19). Les constantes de l'alcool sont :

$$E/768 = 137^0 - 138^0$$

$$N_D^{20} = 1,42014$$

$$d_4^{20} = 0,8342$$

$$\text{R. M.} = 31,25$$

$$\text{Th.} = 31,42$$

Le rendement de la réaction a atteint 70 % et trois fractions ont été recueillies sous la pression de 764 mm :

1 ^{re} fraction	58 ⁰ —62 ⁰
2 ^e „	62 ⁰ —64 ⁰
3 ^e „	64 ⁰ —67 ⁰

Trois spectres ont été faits avec des tubes de 10 cm³ pour les deux premières fractions (pose de 24 heures) et un tube de 5 cm³ pour la troisième fraction (pose de 28 heures).

SPECTRES DES CARBURES (20)

1^{er} spectre :

4 raies Raman ont été trouvées qui sont :

1641 cm ⁻¹	attribuée à l'Hexène ₁
1652 cm ⁻¹	„ au Méthyl ₂ -Pentène ₁
1658 cm ⁻¹	„ à l'Hexène ₂ cis
1675 cm ⁻¹	„ à l'Hexène ₂ trans

2^e spectre :

Ne contient que trois raies : 1641, 1658 et 1675 cm^{-1}

3^e spectre :

3 raies également : 1641, 1658 et 1675 cm^{-1} .

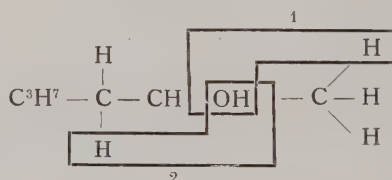
Ce n'est donc que dans le premier spectre que nous trouvons la présence d'un carbure ramifié correspondant à une transformation du squelette de la molécule. Ce carbure ayant un point d'ébullition (59^0) inférieur à ceux des carbures linéaires n'existe donc en quantité notable que dans la première fraction comme le prouve aussi le microphotogramme N° 15.

Les microphotogrammes N°s 15, 16 et 17 ont permis de calculer l'intensité des carbures dans ces trois spectres :

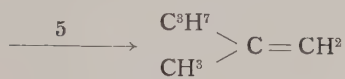
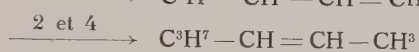
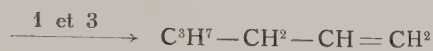
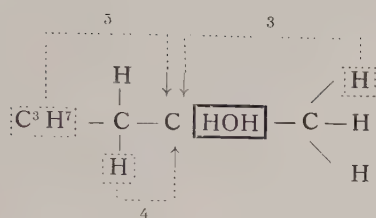
1 ^{er} spectre :	Hexène ₁	100
	Méthyl ₂ -Pentène ₁	80
	Hexène ₂ cis	75
	Hexène ₂ trans	60
2 ^e spectre :	Hexène ₁	97
	Hexène ₂ cis	100
	Hexène ₂ trans	52
3 ^e spectre :	Hexène ₁	54
	Hexène ₂ cis	100
	Hexène ₂ trans	40

CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou



IX. ÉTUDE DE L'HEXANOL₃



L'alcool a été préparé par action du Butanal $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CHO}$ sur le bromure d'Ethyl-Magnésium $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$.

Les constantes de l'alcool sont :

$$E/756 = 133^0$$

$$N_D^{22} = 1,41346$$

$$d_4^{22} = 0,8347$$

$$\text{R. M.} = 30,50$$

$$\text{Th.} = 31,42$$

Sous la pression de 760 mm deux fractions ont été recueillies au cours de la rectification du produit déshydraté :

1 ^{re} fraction	65 ⁰ —66 ⁰
2 ^e „	66 ⁰ —68 ⁰

Nous nous sommes servi de deux tubes de 10 cm³ pour l'examen spectroscopique pour une durée de pose de 24 heures.

SPECTRES DES CARBURES

Le dépouillement des spectres à la machine à diviser a permis de mettre en évidence deux raies Raman communes à ces deux spectres. Elles sont situées à 1658 et 1675 cm⁻¹. En nous basant sur les résultats précédents nous les avons attribuées :

raie 1658 cm ⁻¹	à l'Hexène ₂ ou ₃ cis
„ 1675 cm ⁻¹	à l'Hexène ₂ ou ₃ trans

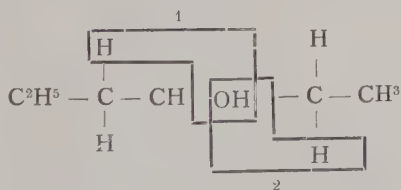
En examinant les microphotogrammes N^{os} 18 et 19 correspondant à ces deux spectres on peut se demander s'il n'existe pas une troisième raie très faible ayant amené l'apparition d'une petite indentation dans la région 1641 cm⁻¹. Cette raie expliquerait la présence de l'Hexène₁ qui se serait formé au cours du passage sur l'alumine d'après le mécanisme de Norris et Reuter.

Les intensités des carbures sont :

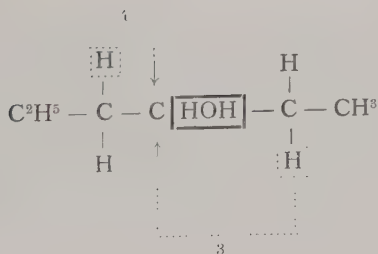
1 ^{er} spectre :	Hexène ₁	1
	Hexène ₂ ou ₃ cis	100
	Hexène ₂ ou ₃ trans	53
2 ^e spectre :	Hexène ₁	1
	Hexène ₂ ou ₃ cis	100
	Hexène ₂ ou ₃ trans	36

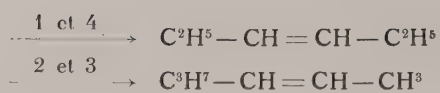
CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :

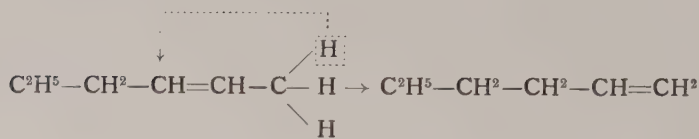


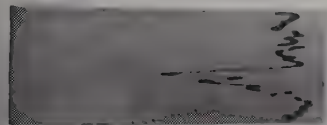
ou



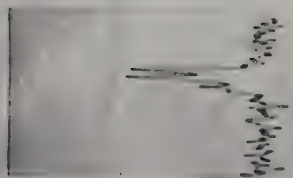


Migration ultérieure :





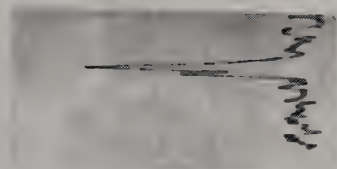
N° 15



N° 16



N° 17



N° 18



N° 19

Microphotogrammes

X. ÉTUDE DU MÉTHYL₂-PENTANOL₃



L'alcool a été préparé par action de l'aldéhyde iso-butylique $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{CH} - \text{CHO}$ sur le bromure d'Ethyl-magnésium $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ (21). Les constantes de l'alcool sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{E}/759 &= 127^{\circ}5 \\ \text{N}_{\text{D}}^{20} &= 1,41362 \\ \text{d}_4^{20} &= 0,8254 \\ \text{R. M.} &= 31,16 \\ \text{Th.} &= 31,42 \end{aligned}$$

Après avoir déshydraté l'alcool nous avons pu recueillir cinq fractions sous la pression de 763 mm :

1 ^{re} fraction	58 ⁰ — 59 ⁰
2 ^e "	59 ⁰ — 61 ⁰
3 ^e "	61 ⁰ — 63 ⁰
4 ^e "	63 ⁰ — 66 ⁰
5 ^e "	66 ⁰ — 67 ⁰

En nous servant de tubes de 10 cm³ nous avons réalisé cinq spectres Raman pour une durée de pose de 24 heures.

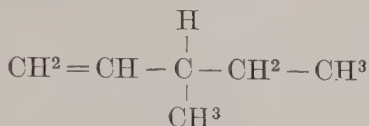
SPECTRES DES CARBURES

1^{er} spectre :

Nous avons trouvé trois raies Raman correspondant à la double liaison éthylénique.

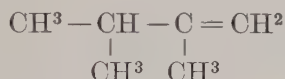
Ce sont : 1641, 1652 et 1678 cm⁻¹.

La raie 1641 cm^{-1} caractérise toujours, comme les exemples précédents l'ont démontré, une double liaison primaire secondaire. Dans le cas présent, elle doit être attribuée au Méthyl₃-Pentène₁

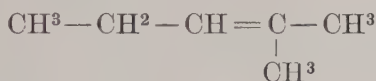


La raie 1652 cm^{-1} représente une double liaison primaire tertiaire.

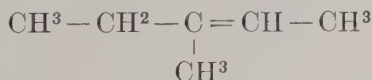
Nous admettrons qu'elle est due au diméthyl₂₋₃-Butène₁



La raie 1678 cm^{-1} , qui représente la double liaison secondaire tertiaire, permet de conclure à la présence du Méthyl₂-Pentène₂ :



ou du Méthyl₃-Pentène₂ :



Nous verrons plus loin dans la conclusion comment se forment ces carbures au cours de la déshydratation catalytique.

Le microphotogramme N° 20 donne les intensités relatives des carbures :

Méthyl ₃ -Pentène ₁	10
Diméthyl ₂₋₃ -Butène ₁	100
Méthyl ₂ -Pentène ₂ ou Méthyl ₃ -Pentène ₂	66

2^e spectre et microphotogramme N° 21 :

Nous y trouvons les mêmes raies : 1641, 1652 et 1678 cm^{-1} . Les intensités calculés sont :

Méthyl ₃ -Pentène ₁	10
Diméthyl ₂₋₃ -Butène ₁	100
Méthyl ₂ -Pentène ₂ ou Méthyl ₃ -Pentène ₂	75

3^e spectre et microphotogramme N° 22 :

Nous avons mis en évidence trois raies 1641, 1652 et 1678 cm^{-1} , qui présentent les intensités suivantes :

Méthyl ₃ -Pentène ₁	10
Diméthyl ₂₋₃ -Butène ¹	100
Méthyl ₂ -Pentène ₂ ou Méthyl ₃ -Pentène ₂	86

4^e spectre et microphotogramme N° 23 :

Nous ne trouvons plus ici que deux raies : 1652 et 1678 cm^{-1} , dont les intensités sont :

Diméthyl ₂₋₃ -Butène ₁	26
Méthyl ₂ -Pentène ₂ ou Méthyl ₃ -Pentène ₂	100

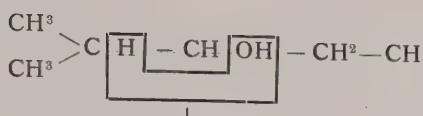
5^e spectre et microphotogramme N° 24 :

Ici également il faut noter la présence de deux raies Raman : 1652 et 1678 cm^{-1} , qui possèdent les intensités suivantes :

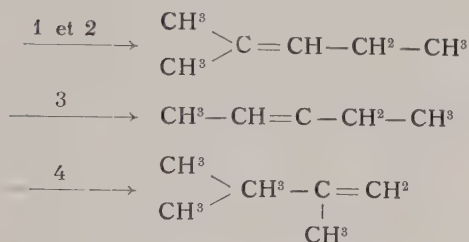
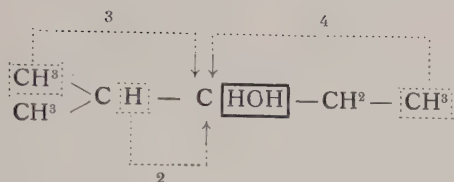
Diméthyl ₂₋₃ -Butène ₁	22
Méthyl ₂ -Pentène ₂ ou Méthyl ₃ -Pentène ₂	100

CONCLUSION

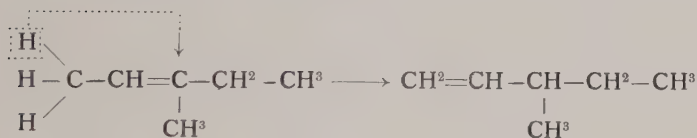
Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



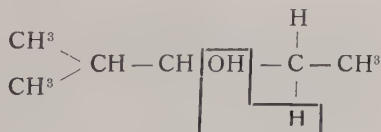
ou



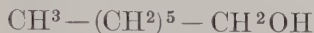
Migration ultérieure :



Il convient de signaler que l'on aurait pu établir un schéma supplémentaire de déshydratation :



XI. ÉTUDE DE L'HEPTANOL₁



Cet alcool provient de la rectification du produit commercial et présente les constantes suivantes :

$$\text{E}/20 = 87^0 - 88^0$$

$$\text{N}_{\text{D}}^{20} = 1,42031$$

$$\text{d}_4^{20} = 0,8282$$

$$\text{R. M.} = 35,51$$

$$\text{Th.} = 36,04$$

Le spectre Raman fut effectué avec un tube de 10 cm³ pour une pose de 24 heures.

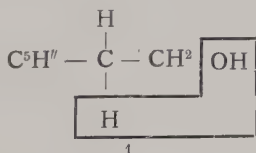
SPECTRE DU CARBURE

Le dépouillement de la plaque n'a permis de mettre en évidence qu'une seule raie se rapportant à la double liaison éthylénique. Elle est située à 1641 cm⁻¹ et correspond à l'Heptène₁ CH³ — (CH²)⁴ — CH = CH².

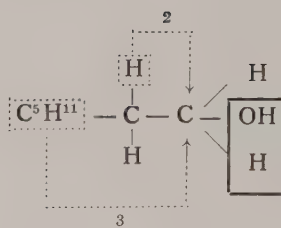
Le microphotogramme N° 25 permet de constater la présence unique d'une seule raie dans ce spectre.

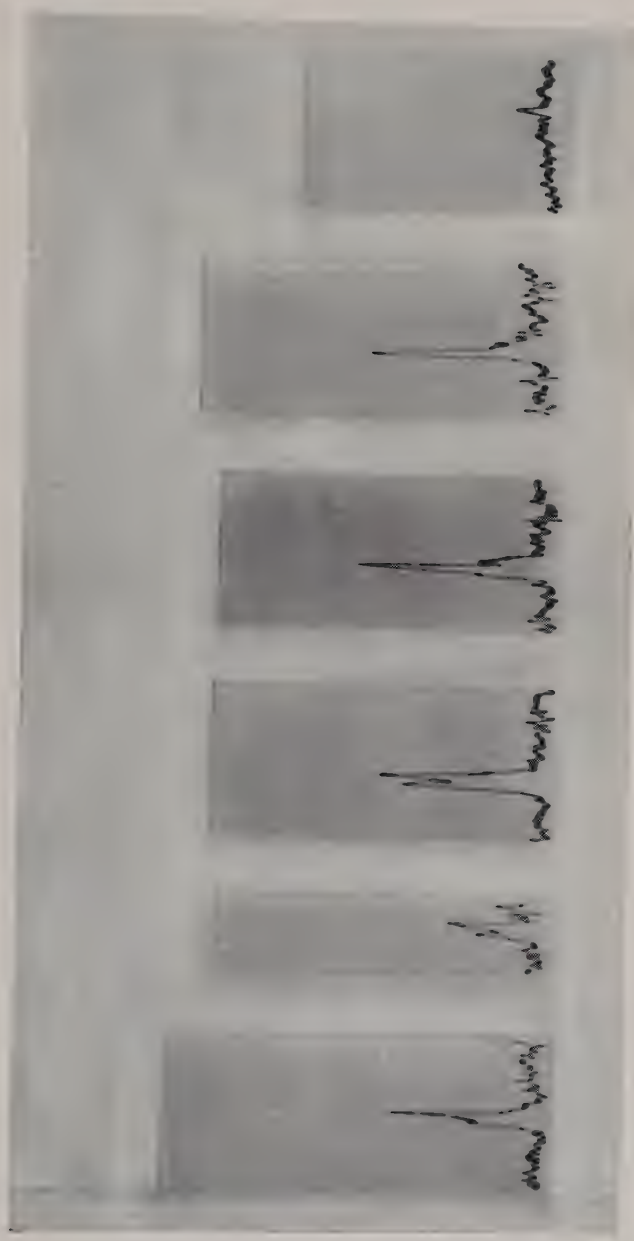
CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou





N° 20

N° 21

N° 22

N° 23

N° 24

N° 25

Microphotogrammes

XII. ÉTUDE DE L'HEPTANOL₄



Pour préparer cet alcool nous avons fait réagir une molécule-gramme de méthanoate d'Ethyle $\text{HCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ sur 2 molécules-grammes du bromure de Propyl-magnésium $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{MgBr}$. Le rendement de la réaction a été de 55 ⁰/₀. Les constantes de l'alcool sont

$$E_{767} = 153^0 - 154^0$$

$$N_D^{20} = 1,41652$$

$$d_4^{20} = 0,8192$$

$$\text{R. M.} = 35,57$$

$$\text{Th.} = 36,04$$

Au cours de la rectification trois fractions ont été recueillies sous une pression de 761 mm. Ce sont :

$$1^{\text{re}} \text{ fraction } 90^0 - 94^0$$

$$2^{\text{e}} \quad \text{,,} \quad 94^0 - 96^0$$

$$3^{\text{e}} \quad \text{,,} \quad 96^0 - 98^0$$

Les tubes ayant servi à l'examen spectroscopique avaient une capacité de 5 cm³. La pose fut de 28 heures.

SPECTRES DES CARBURES

Le dépouillement des trois spectres a permis de constater que les raies se rapportant à la double liaison sont les mêmes dans les trois cas. Elles sont au nombre de trois et ont les fréquences suivantes :

1^{re} raie 1641 cm⁻¹ correspondant à l'Heptène₁

2^e „ 1658 cm⁻¹ „ l'Heptène₂ ou ₃ cis

3^e „ 1675 cm⁻¹ „ l'Heptène₂ ou ₃ trans

Il n'existe donc aucun carbure ramifié dans les trois spectres.

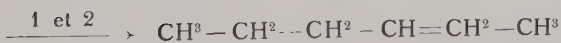
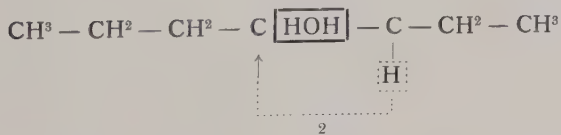
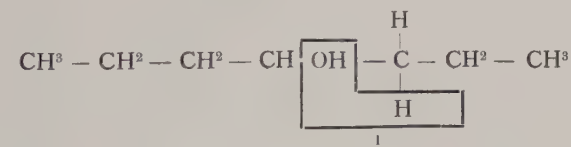
Les microphotogrammes N^{os} 26, 27 et 28 permettent de connaître les proportions relatives de ces carbures :

1 ^{er} spectre :	Heptène ₁	66
	Heptène ₂ ou ₃ cis	100
	Heptène ₂ ou ₃ trans	75
2 ^e spectre :	Heptène ₁	10
	Heptène ₂ ou ₃ cis	100
	Heptène ₂ ou ₃ trans	80
3 ^e spectre :	Heptène ₁	10
	Heptène ₂ ou ₃ cis	100
	Heptène ₂ ou ₃ trans	92

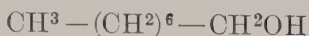
L'Heptène₁ distillant plus bas que les autres carbures tend à disparaître dans les spectres correspondant aux queues de distillation.

CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



XIII. ÉTUDE DE L'OCTANOL₁



L'alcool provient de la rectification du produit commercial et présente les constantes suivantes :

E/18	= 96°5
N _D ²⁰	= 1,43071
d ₄ ²⁰	= 0,8347
R. M.	= 40,29
Th.	= 40,66

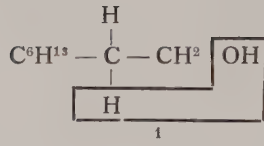
Au cours du fractionnement nous nous sommes efforcés à recueillir les têtes du distillat, sachant que celles-ci sont riches en carbure ramifié s'il s'en forme au cours de la catalyse. L'examen spectroscopique a été fait avec un tube de 5 cm³ pour une durée d'exposition de 28 heures.

SPECTRE DU CARBURE

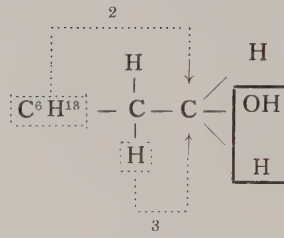
Comme dans le cas de tous les alcools primaires étudiés jusqu'ici, le dépouillement du spectre a permis de conclure à la présence d'une seule raie correspondant à la double liaison éthylnique. Elle est située à 1641 cm⁻¹ et correspond à l'Octène₁ CH³ — (CH²)⁵ — CH = CH². La courbe du microphotogramme N° 29 montre bien la présence d'un seul carbure.

CONCLUSION

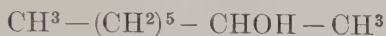
Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :



ou



XIV. ÉTUDE DE L'OCTANOL₂



Cet alcool provient de la rectification du produit commercial et possède les constantes suivantes :

E. 14	= 74 ⁰ 5
N _D ²⁰	= 1,42471
d ₄ ²⁰	= 0,8201
R. M.	= 40,45
Th.	= 40,66

Après passage sur l'alumine nous avons opéré les trois fractionnements suivants, sous la pression de 756 mm :

1 ^{re} fraction	110 ⁰ —118 ⁰
2 ^e „	118 ⁰ —121 ⁰
3 ^e „	121 ⁰ —124 ⁰

Trois spectres ont été faits dans des tubes de 10 cm³ pour une durée de pose de 24 heures.

SPECTRE DES CARBURES

Le dépouillement des spectres et l'examen au micro-photonètre nous ont conduit aux résultats suivants :

1^{er} spectre :

4 raies Raman : 1641, 1652, 1658 et 1675 cm⁻¹.

Nous avons attribué ces fréquences aux carbures suivants :

1641	correspond à l'Octène ₁
1652	„ au Méthyl ₂ -Heptène ₁

1658 correspond à l'Octène₂ cis
 1675 „ à l'Octène₂ trans

Nous trouvons donc ici un mélange d'un carbure ramifié avec plusieurs carbures linéaires.

2^e spectre :

4 raies Raman : 1641, 1652, 1658 et 1675 cm⁻¹.

3^e spectre :

Nous y trouvons 3 raies :

1641 correspondant à l'Octène₁
 1658 „ à l'Octène₂ cis
 1675 „ à l'Octène₂ trans

Dans ce spectre, le carbure ramifié a disparu.

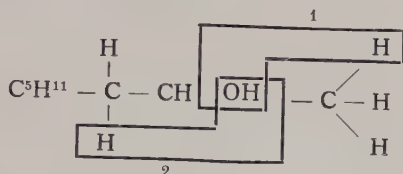
Les microphotogrammes N^{os} 30, 31 et 32 permettent de calculer les proportions relatives des différents carbures :

1 ^{er} spectre :	Octène ₁	20
	Méthyl ₂ -Heptène ₁	100
	Octène ₂ cis	71
	Octène ₂ trans	43
2 ^e spectre :	Octène ₁	100
	Méthyl ₂ -Heptène ₁	75
	Octène ₂ cis	60
	Octène ₂ trans	40
3 ^e spectre :	Octène ₁	70
	Octène ₂ cis	100
	Octène ₂ trans	65

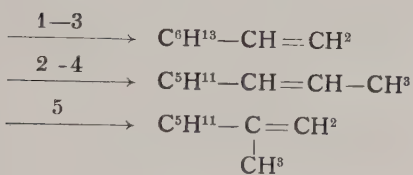
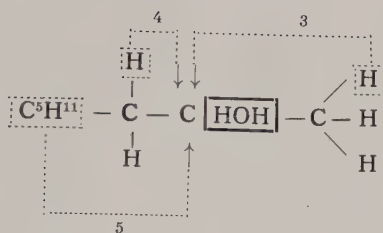
Le carbure ramifié tend à disparaître en fonction du fractionnement opéré.

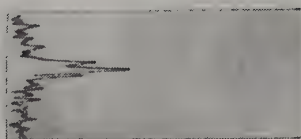
CONCLUSION

Le mécanisme de la déshydratation catalytique s'explique par le schéma suivant :

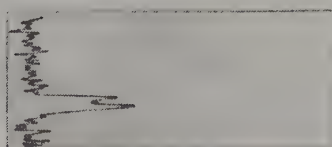


ou

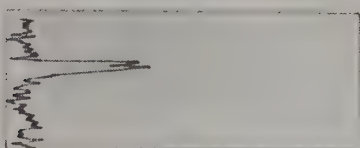




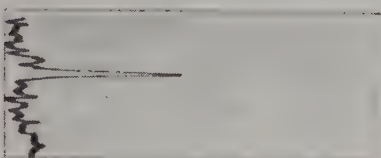
N° 26



N° 27



N° 28



N° 29



N° 30



N° 31



N° 32

Microphotogrammes

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les carbures obtenus par déshydratation catalytique sont presque tous des mélanges, mais ceux-ci ne contiennent pas tous les isomères possibles. On y trouve au plus ceux que l'on peut prévoir en admettant la déshydratation méthylénique.

La migration de la double liaison en présence de l'alumine *ne semble pas intéresser une forte partie du produit*. Les alcools primaires ramifiés en α fournissent presque exclusivement le carbure éthylénique primaire secondaire, c'est-à-dire celui attendu d'après les idées anciennes.

Les isomérisations avec migration de radicaux sont plus fréquentes dans le cas des alcools secondaires, mais là aussi elles n'affectent qu'une faible fraction du produit, de l'ordre de 5 % au maximum. C'est cependant suffisant pour justifier la méfiance vis-à-vis des carbures de déshydratation catalytique en ce qui concerne les travaux de précision.

D'ailleurs, la possibilité de ces transpositions étant démontrée, il est fort possible que leur importance augmente dans l'emploi d'autres catalyseurs.

LISTE DES CARBURES

CITÉS DANS CE TRAVAIL

I. Carbures du type $R-CH=CH^2$

(c'est-à-dire une double liaison primaire secondaire caractérisée par la raie Raman 1641 cm^{-1}).

Butène ₁	$CH^3-CH^2-CH=CH^2$
Pentène ₁	$CH^3-(CH^2)^2-CH=CH^2$
Méthyl ₃ -Butène ₁	$CH^3-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{CH}-CH=CH^2$
Hexène ₁	$CH^3-(CH^2)^3-CH=CH^2$
Méthyl ₃ -Pentène ₁	$CH^3-CH^2-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{CH}-CH=CH^2$
Heptène ₁	$CH^3-(CH^2)^4-CH=CH^2$
Octène ₁	$CH^3-(CH^2)^5-CH=CH^2$

II. Carbures du type $R-\underset{\substack{| \\ R'}}{C}=CH^2$

(c'est-à-dire une double liaison primaire tertiaire caractérisée par la raie Raman 1652 cm^{-1}).

Méthyl-propène	$CH^3-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{C}=CH^2$
Méthyl ₂ -Butène ₁	$CH^3-CH^2-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{C}=CH^2$
Diméthyl ₂₋₃ -Butène ₁	$CH^2=C-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{CH}-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{CH^3}$
Méthyl ₂ -Pentène ₁	$CH^3-(CH^2)^2-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{C}=CH^2$
Méthyl ₂ -Heptène ₁	$CH^3-(CH^2)^4-\underset{\substack{ \\ CH^3}}{C}=CH^2$

III. Carbures du type $R-CH=CH-R'$

(c'est-à-dire une double liaison bisecondeaire caractérisée par la raie Raman 1658 cm^{-1} pour la forme cis et 1675 cm^{-1} pour la forme trans).

Butène ₂	$CH^3-CH=CH-CH^3$
Pentène ₂	$CH^3-CH^2-CH=CH-CH^3$
Hexène ₂	$CH^3-(CH^2)^2-CH=CH-CH^3$
Heptène ₂	$CH^3-(CH^2)^3-CH=CH-CH^3$
Heptène ₃	$CH^3-(CH^2)^2-CH=CH-CH^2-CH^3$
Octène ₂	$CH^3-(CH^2)^4-CH=CH-CH^3$

IV. Carbures du type $R-CH=C-R''$



(c'est-à-dire une double liaison secondeaire tertiaire caractérisée par la raie Raman 1678 cm^{-1}).

Méthyl ₂ -Butène ₂	$CH^3-C=CH-CH^3$ $\begin{array}{c} \\ CH^3 \end{array}$
Méthyl ₂ -Pentène ₂	$CH^3-C=CH-CH^2-CH^3$ $\begin{array}{c} \\ CH^3 \end{array}$
Méthyl ₃ -Pentène ₂	$CH^3-CH=C-CH^2-CH^3$ $\begin{array}{c} \\ CH^3 \end{array}$

Vu :

Paris, le 1^{er} Juin 1938.

Le Doyen de la Faculté,

PAUL GUÉRIN.

Vu et permis d'imprimer.

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

BIBLIOGRAPHIE

1. Grignard et Barbier : Congrès A. F. A. S. Grenoble 1904 — 470.
2. Kirmann : Bull. Soc. Chim. 1924 — 39 — 988.
3. M^{lle} Van Risseghem : Bull. Soc. Chim. Belg. 1926 — 35 — 328.
4. Norris et Reuter : Am. Chem. Soc. 1927 — 49 — 2624.
5. Prévost : Bull. Soc. Chim. 1936 — 3 — 1666.
6. Haller et M^{me} Ramart-Lucas : C. R. 1929 — 174 — 121.
7. Vavon et Barbier : Bull. Soc. Chim. 1931 — 49 — 567.
8. Prévost : Bull. Soc. Chim. 1936 — 3 — 1670.
9. Donzelot et Barriol : Journ. Phys. 1936 — 5 — 36.
10. Donzelot : Journ. Phys. 1936 — 5 — 34.
11. Bourguel, M^{lle} Grédy et Piaux : C. R. 1932 — 195 — 129.
12. Henry : C. R. 1907 — 145 — 499.
13. Bourguel, M^{lle} Grédy et Piaux : C. R. 1932 — 194 — 1736.
14. Krause : Ber. d. Chem. Ges. 1916 — 49 — 2674.
15. Bourguel et Piaux : Bull. Soc. Chim. 1932 — 51 — 1041.
16. Grignard : C. R. 1901 — 132 — 336.
17. Freundler : Bull. Soc. Chim. 1906 — 35 — 110.
18. Henry : C. R. 1907 — 145 — 22.
19. Kenyon : Journ. Of. Chem. Soc. 1911 — 99 — 58.
20. Piaux : Thèse Paris 1935 — 21.
21. Kenyon : Journ. Of. Chem. Soc. 1912 — 101 — 628.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9—12
Déshydratation éthylénique et déshydratation méthylénique	12—16
Chapitre I Préparation des alcools	17—18
» II Déshydratation des alcools	19—20
» III Rectification des Produits déshydratés	21—22
» IV Etude de l'Effet Raman des Produits déshydratés	23—28
» V Spectres Raman :	
I. Etude du Butanol ₁ — Spectre du Carbone	29—31
II. Etude du Butanol ₂ — Spectres des Carbures	32—34
III. Etude du Pentanol ₁ — Spectre du Carbone	35—36
IV. Etude du Pentanol ₂ — Spectres des Carbures	37—39
V. Etude du Pentanol ₃ — Spectres des Carbures	40—42
VI. Etude du Méthyl ₂ -Butanol ₁ — Spectres des Carbures	44—46
VII. Etude du Méthyl ₂ -Butanol ₃ — Spectres des Carbures	47—49
VIII. Etude de l'Hexanol ₃ — Spectres des Carbures	51—53
IX. Etude de l'Hexanol ₃ — Spectres des Carbures	54—56
X. Etude du Méthyl ₂ -Pentanol ₃ — Spectres des Carbures	58—62
XI. Etude de l'Heptanol ₁ — Spectre du Carbone	63—64
XII. Etude de l'Heptanol ₄ — Spectres des Carbures	66—68
XIII. Etude de l'Octanol ₁ — Spectre du Carbone	69—70
XIV. Etude de l'Octanol ₂ — Spectres des Carbures	71—73
CONCLUSION GÉNÉRALE	75
Liste des Carbures	76—77
BIBLIOGRAPHIE	78

